

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

SYNTHÈSES

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES À L'ÉCOLE DE PHARMACIE

Le mars 1869

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

PAR

UNIONNÉES NO ÉTAT

ALPHONSE DÉBONNAIRE,

Né à Courseulles-sur-Mer (Calvados).

TERRAY

PRODUITS DES PINS ET DES SAPINS.



PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

1869

ECOLE SUPERIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS.

MM. BUSSY, directeur;
CHATIN, professeur titulaire;
CHEVALLIER, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. CAVENTOU.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY.....	Chimie inorganique.
BERTHELOT.....	Chimie organique.
LECANU.....	Pharmacie.
CHEVALLIER.....	
CHATIN.....	Botanique.
A. MILNE EDWARDS.	Zoologie.
N.....	Toxicologie.
BUIGNET.....	Physique.
PLANCHON.....	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS

DE LA

FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. RÉGNAULD.
GAVARRET.

AGRÉGÉS.

MM. LUTZ.
L. SOUBEIRAN.
RICHE.
BOUIS.

MM. GRASSI.
BAUDRIMONT.
DUCOM.

NOTA.-- L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats

A MA MÈRE

Plus tard, à Paris, ex-éclaireur et à l'école de l'Armée.

A M. SOEUR

TÉMOIGNAGE DE MA VIVE AFFECTION.

A M. THOMAS

Pharmacien à Paris, ex-préparateur à l'école de Pharmacie.

TEMOIGNAGE DE RECONNAISSANCE.

oëulées; à ceux-là nous joindrons les Mélèzes (*Larix*), que Tournefort en avait séparé, qui y ont été réunis par Linné, et après lui par Lambert et Endlicher. La seule différence remarquable entre ces deux arbres est que les feuilles des mélèzes sont fasciculées à leur sortie du bourgeon, et deviennent éparées dans la suite.

Ces arbres se recommandent à nous par leurs nombreux produits, dont les usages économiques et médicaux sont si variés. Je me bornerai à décrire comment on obtient les plus usités en médecine et en industrie, les principales opérations pharmaceutiques, dont ils sont la base, les produits qui en dérivent et leurs propriétés différentielles.

Le nom de térébenthine était autrefois une dénomination spécifique; aujourd'hui on lui a donné une application plus large, et on le donne à tout produit végétal d'une consistance molle ou liquide, composé d'huile essentielle et de résine sans acides benzoïque et cinnamique, réservant le nom de baumes aux produits résineux renfermant ces deux derniers corps.

Les térébenthines sont généralement incolores au moment de leur exsudation des arbres, mais elles prennent rapidement une couleur jaune plus ou moins foncée; leur odeur est forte; leur saveur chaude et âcre. Elles jouissent de la faculté de dévier la lumière polarisée en sens et en intensité divers suivant leur origine.

Les térébenthines françaises sont au nombre de trois et proviennent généralement des pins, sapins et mélèzes.

§ I. — TÉREBENTHINE DU PIN MARITIME.

Pinus maritima.

C'est vers l'âge de 25 à 30 ans qu'un arbre peut être exploité avec fruit pour en retirer la résine. On enlève une bande d'écorce; avec un instrument spécial l'abchoite (petite hache), on in-

cise ou on pique l'aubier dans le but de faciliter la sécrétion de l'arbre en mettant à jour les vaisseaux, cellules ou lacunes résineuses. Cette incision commence au pied de l'arbre et se continue jusqu'à une hauteur maximum de 4 mètres ; elle a la forme d'un croissant et est ravivée toutes les semaines.

Pendant toute la campagne, cette entaille fournit de la gomme ou térébenthine brute, qui est reçue dans des réservoirs, sorte de petits augets creusés dans le sable au pied de l'arbre et rehaussés par des fragments d'écorce. A ces réservoirs (*clots* en terme du pays) on substitue avec avantage des récipients en terre cuite que l'on attache près de l'incision et dans lesquels on force la résine à couler au moyen de tabliers en lames de zinc. Par ce procédé (système de M. Hugues, de Bordeaux), la résine ne s'appauvrit pas d'essence par évaporation dans le long trajet de l'entaille au pied de l'arbre, et par l'imbibition de cette essence dans la terre et les parois du réservoir. Une couche d'eau qui se trouve dans les godets empêche l'action directe du soleil, et un couvercle la protège des corps étrangers, feuilles, éclats de bois, insectes, etc. La deuxième année le résinier (1) fait une nouvelle entaille en faisant le tour de l'arbre, tout en avivant les anciennes et s'arrangeant de façon que la première soit cicatrisée quand il arrive au point de départ. Quand l'exploitation est bien conduite, un arbre peut être traité ainsi pendant cinquante ans.

La résine s'écoule en gouttelettes visqueuses et transparentes. Une partie se concrète sur l'entaille sous forme de larmes et porte le nom de *barras* ou *galipot*. Elle est solide, blanche, opaline, d'un éclat vitreux et d'une adhérence visqueuse. Avec le galipot on ob-

(1) Le résinier des Landes marche pieds nus dans les pinières. Longtemps, d'après Bory de Saint-Vincent, on a cru les résiniers quadrumanes ; c'est-à-dire que le premier orteil était opposable, de manière que le pied devient un organe de préhension. C'est M. Reveil, agrégé de l'école de pharmacie, qui a démontré la fausseté de cette assertion du naturaliste bordelais. (*Note sur les résiniers des Landes*, 1859).

tient la poix blanche; pour cela on le chauffe, on le passe à travers les mailles d'un tamis et on le brasse avec de l'eau.

Térébenthine de Bordeaux. — La térébenthine dite de Bordeaux

est obtenue en fondant la gemme et la filtrant sur de la paille.

Dans l'été, quand la chaleur est suffisante, on expose la gomme au soleil dans de grandes caisses, dont le fond est percé de trous; la térébenthine qui s'écoule porte le nom de térébenthine au soleil, est plus estimée que celle à la chaudière, parce qu'elle a plus l'odeur de la térébenthine vierge et n'a pas acquis une légère odeur empyreumatique.

La térébenthine de Bordeaux est épaisse, granuleuse, se séparant en deux couches, l'une transparente, colorée, l'autre grêlée, consistante, opaque; odeur forte et désagréable; saveur âcre et amère; très-siccative à l'air; entièrement soluble dans l'alcool et très-solidifiable par le de magnésie. Elle fournit en peu de jours une masse pilulaire et même cassante, de sorte qu'en ajoutant à du copahu, non solidifiable par la magnésie, $\frac{1}{10}$ de cette térébenthine on lui communiqué cette propriété.

Essence de térébenthine. — L'essence de térébenthine s'obtient en

chauffant dans un alambic la gemme filtrée, à feu nu et avec de l'eau pour faciliter la volatilisation de l'essence. La gemme ramassée dans les clots donne environ 16 p. 100 de son poids d'essence; tandis que lorsqu'elle a été récoltée par le procédé Hugues, le rendement s'élève jusqu'à 18 p. 100. Depuis quelques années, à la distillation à feu nu, on a substitué la distillation au moyen de la vapeur surchauffée. Le nouvel appareil consiste en un cylindre de cuivre, qui est muni d'une double enveloppe de tôle dans laquelle circule un courant de vapeur surchauffée. Ce procédé, dû à M. Violette (1), fournit, du premier jet, une essence très-pure qui

(1) Mémoires de la Société des sciences et d'agriculture de Lille, année 1862.

n'a pas besoin d'être rectifiée ; en outre, il donne 3 p. 100 de plus d'essence ; la colophane, moins colorée, a plus de valeur dans le commerce ; enfin, il offre l'immense avantage de mettre à l'abri des incendies si fréquents dans l'ancien système.

Je parlerai plus loin des principales propriétés chimiques de l'essence de térébenthine et de son emploi en pharmacie.

Colophane. — Sous le nom de *brûi d'arcanson*, de *colophané* on désigne le résidu de la distillation de la gomme. C'est une substance jaune-brun, sèche, cassante et friable. Il y a une seconde sorte obtenue par la coction du galipot dans une chaudière découverte ; celle-ci est d'un jaune doré, fragile, transparente, odorante lorsqu'on la pulvérise. Elle s'électrise pendant la pulvérisation, adhère aux parois du mortier, et lorsqu'on veut la détacher, il s'établit un courant électrique, et la poudre est lancée d'une paroi du mortier à l'autre, etc. (Deschamps d'Avallon).

La colophane est soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles. Elle est composée d'après Unverdorben d'une résine amorphe et de deux acides isomères qui sont les acides pinique et sylvique ; ces acides se combinent très-bien aux bases. La colophane entre dans différentes compositions onguentaires ; elle sert en poudre comme moyen mécanique pour arrêter le sang des piqûres de sangsues ; on l'emploie pour fabriquer les savons fins de résine ; par la distillation elle donne plusieurs carbures d'hydrogène volatils et laisse du goudron.

Si l'on brasse avec de l'eau la colophane fondue, on obtient la poix-résine, matière d'une couleur jaune sale, tout à fait opaque.

Poix noire. — La poix noire se fait avec des résidus de filtrations, les copeaux, fragments d'écorce et de bois provenant des entailles sont déposés dans un four cylindrique percé de deux ouvertures, une petite dans le bas et une grande dans la partie supérieure, on met le feu par le haut à ces résidus. La matière

résineuse se liquéfie par la chaleur, tombe au centre de l'âtre concave et cannelé du four, passe par l'ouverture inférieure et va se solidifier dans un réservoir extérieur à moitié rempli d'eau. Là, elle se sépare en deux parties : l'une liquide, l'*huile de poix* (*pis-selæon*) ; l'autre plus solide, que l'on soumet à la cuisson dans une chaudière jusqu'à ce qu'elle devienne cassante et on la coule en pains.

C'est un produit noir, lisse, friable, facile à ramollir et d'une odeur empyreumatique. La poix noire entre dans la composition de plusieurs onguents et emplâtres, entre autres, l'onguent basilicum, l'onguent de la mère et l'emplâtre de céropène. Ses nombreux usages dans les arts et surtout dans la marine sont trop connus pour que nous y insistions.

Goudron. — Le goudron est un produit analogue à la poix noire et obtenu en soumettant à une distillation *per descensum* les vieilles souches et parties de troncs épuisés qu'on a préalablement laissé sécher pendant un an. Sur une aire circulaire et concave au centre de laquelle il y a une ouverture qui donne dans un récipient placé au-dessous et dont l'accès est extérieur, on construit avec les bûches deux cônes superposés et accolés par leur base, en ayant soin de laisser à leur centre une cheminée d'appel. On recouvre le cône supérieur avec de la paille et de la terre compacte et on allume le monceau par en haut. Grâce à cette disposition, la combustion ne se fait que très-lentement ; la résine a le temps de couler très-chargée d'huile et de fumée et glisse vers le centre du four. On l'y laisse se cuire pendant quatre jours, au bout desquels on débouche l'ouverture qui conduit au récipient dans lequel elle s'écoule et on la met en barriques. Après l'opération, on trouve le goudron surnagé par une huile très-fluide brune, empyreumatique ; c'est l'huile de cade des vétérinaires. La véritable huile de cade est fournie par la distillation à feu nu du bois de l'oxycèdre (*Juniperus oxycedrus*, L.). En Norvège, le goudron est retiré des bois des sapins (*abies excelsa*, *abies pectinata*).

Le goudron est une masse visqueuse, brune, semi-fluide, d'une odeur forte et tenace, d'une saveur âcre. C'est un mélange de résine de pin non altérée avec de la colophane, des résines pyrogénées (pyrétines) combinées à l'acide acétique, de l'huile de térébenthine et des huiles pyrogénées (pyrélaïnes et pyrostéarines). Il sert à enduire les bois et les cordages pour les préserver de l'humidité. On l'a employé à l'éclairage, en Amérique, et on en extrait une huile appelée *Bokool* qui se prépare surtout à Hambourg (1).

Noir de fumée. — C'est le produit de la combustion des résines de rebut. Les fumées s'élevant de la chaudière où on les brûle, sont dirigées dans une grande chambre tapissée de toiles grossières, dans laquelle elles se condensent et laissent déposer un charbon très-divisé. Il est employé principalement comme matière colorante de l'encre de Chine, de l'encre d'imprimerie et des crayons noirs. Tels sont les principaux produits retirés du Pin maritime, dont les immenses forêts couvrent le département des Landes et le protègent contre l'envahissement des sables. L'industrie des matières résineuses s'accroît de jour en jour ; pour se rendre compte de leur importance commerciale, il suffit de dire que la production annuelle de la térébenthine en France représente une valeur de 27 millions de francs. Aussi le gouvernement encourage-t-il la plantation du pin maritime. L'Angleterre ne produisant pas de térébenthine offre un débouché immense à la France qui n'a d'autre concurrence sérieuse à redouter que celle que lui fait l'Amérique du Nord.

Parmi les autres espèces de pins, nous citerons : le Pin sauvage, dit pin de Genève (*Pinus sylvestris*), très-commun en France, dans

(1) Voir les préparations pharmaceutiques du goudron.

les Alpes, les Pyrénées, l'Auvergne, etc., qui sert à faire des mûtures. Dans le Nord on en extrait une térébenthine qui est analogue à celle du Pin maritime.

Le Pin austral (*Pinus australis*), aussi important pour les Américains que le pin maritime pour nous. La térébenthine de Boston est produite par cet arbre ; cette térébenthine ressemble à un miel coulant, ne se sépare pas en deux parties, dont une transparente, comme celle de Bordeaux.

Le Pin pignon (*Pinus pinea*), originaire de la Méditerranée, et dont les fruits connus sous le nom de *pignons doux* sont d'une saveur agréable et analogue à celle de la noisette. Le Pin de Corse (*Pinus laricio*) ; le Pin strobus fournit la térébenthine d'Amérique ; le Pin mugho, la substance résineuse appelée *baume de Hongrie* ; et le Pin cembro, celle nommée *baume des Carpathes*. Cette dernière est obtenue avec les pousses de pin que l'on brise, que l'on fait macérer pendant un mois dans l'eau, avant d'en retirer la térébenthine qui est liquide et recouverte d'une pellicule.

BAUMIER DU CANADA.

Pinus balsamea, L. *Abies balsamea*, Mill.

Cet arbre croît naturellement dans les régions froides de l'Amérique septentrionale, et fournit une térébenthine d'une odeur très-suave, demi fluide, d'une transparence parfaite, presque incolore ; elle acquiert, en vieillissant, une couleur jaunée d'or ; sa saveur est peu amère ; elle devient sèche et cassante à la surface, et se solidifie avec $1/16^e$ de magnésie calcinée. C'est à tort qu'on l'a appelée *baume de Gilead* ; le vrai baume de Gilead est produit par un arbre de la famille des Térébenthacées, le *balsamodendron gileadense*, D. C. Prod. II, ou *amyris gileadense*, de Linné.

Dans la même contrée croît une autre espèce de sapin, le sapin du Canada (*abies canadensis*, Michx), dont les jeunes pousses ser-

vent à préparer une liqueur antiscorbutique fort utile à bord des navires qui font des voyages de long cours. Cette liqueur, appelée par les Anglo-Américains *spruce beer*, c'est-à-dire bière de sapin, se prépare en faisant bouillir dans l'eau les jeunes pousses de l'arbre ; on ajoute au liquide de la mélasse ou du sucre d'érable, puis on laisse fermenter le tout. L'écorce de cet arbre, ainsi que celle du mélèze (*larix europæa*), sont employées, comme celle du chêne, au tannage des cuirs.

SAPIN ÉLEVÉ, PESSÉ ou ÉPICEA.

(*Abies excelsa*.)

Cet arbre produit la poix de Bourgogne. Il ne présente pas d'utricules sur l'écorce, comme le sapin ; mais, si l'on fait des entailles, il sort d'entre l'écorce et le bois une quantité abondante d'un suc épais et opaque qui se solidifie au contact de l'air par l'évaporation spontanée de son essence et ne coule pas jusqu'à terre. Cette résine, détachée du tronc, fondue avec de l'eau dans une chaudière et passée à travers une toile, constitue la véritable poix de Bourgogne.

Elle est opaque, d'une couleur fauve ; son odeur se rapproche de celle de la térébenthine du sapin et du castoréum. Elle est imparfaitement soluble dans l'alcool rectifié, et son soluté est rouge foncé, d'une saveur amère. Il ne faut pas la confondre avec la poix blanche factice, fabriquée avec le galipot et de la térébenthine commune ; celle-ci possède une couleur jaune pâle, blanchit avec de l'eau ; son odeur forte et désagréable rappelle celle de la térébenthine de Bondeaux ; elle est presque entièrement soluble dans l'alcool.

La poix de Bourgogne entre dans la composition de quelques emplâtres ; elle est surtout employée comme dérivatif sous forme d'écoussons, moyen très-usité.

SAPIN ARGENTÉ, VRAI SAPIN.

(*Abies pectinata*, D. C. *Abies taxifolia*, Desf.)

Le suc résineux suinte et s'amasse dans certaines vésicules qui paraissent sur l'écorce dans la saison des plus fortes chaleurs. Les habitants des Vosges et des Alpes, qui la récoltent, percent ces vésicules avec un cornet de fer-blanc terminé en pointe aiguë, et, à mesure qu'il est plein, le versent dans un réservoir pendu à leur ceinture. On le filtre au travers d'un cornet en entonnoir fait de l'écorce de l'arbre, au fond duquel on met de petits rameaux garnis de feuilles tendres. La ponction de ces vésicules se fait en deux saisons, au milieu du printemps et à l'automne.

La térébenthine de sapin, appelée térébenthine de Strasbourg, des Vosges, d'Alsace, térébenthine au citron, est liquide, trouble, blanchâtre. Purifiée par le repos, elle forme un liquide transparent, à peine coloré, d'une odeur suave de citron; très-siccative, sa surface se recouvre d'une pellicule dure et cassante. Elle est solidifiable avec un $1/16^{\circ}$ de son poids de magnésie. Elle contient une résine particulière découverte par M. Caillot, qui l'a nommée *abiétine*. C'est une résine insipide, incolore, très-fusible, cristallisant en prismes allongés rectangulaires; soluble dans l'eau à 30° , dans l'éther, l'huile de pétrole et l'acide acétique; elle ne se combine pas aux alcalis.

La térébenthine au citron est admise comme officinale par le Codex. On la destine à la préparation des médicaments internes, et surtout du sirop.

MÊLEZE.

(*Larix europæa*, D. C. *Pinus larix*, de Linné.)

Pour en extraire le suc résineux, on perce les arbres les plus vigoureux avec des tarières depuis la base jusqu'à 3 à 4 mètres de

hauteur. Ces trous, pratiqués en pente douce, on y adapte des espèces de gouttières terminées en forme de chevilles perforées dans leur centre; la térébenthine, coule et se répandant le long de ces tuyaux, se rend à l'extrémité inférieure dans des auges, qu'on a grand soin de vider soir et matin, et cela depuis la fin de mai, époque où on perfore, jusqu'à la fin de septembre. Quand la térébenthine tarit, on bouche les trous avec des chevilles amovibles qu'on retire au bout de huit ou dix jours; on renouvelle cette opération jusqu'à épuisement. Cette térébenthine est passée à travers un tamis de crin; elle est connue sous le nom de *térébenthine de Venise ou de Briançon*. De tous les sucs résineux qui ont le nom générique de térébenthine, c'est la meilleure.

Elle est transparente, d'une odeur forte, peu colorée, d'une saveur amère jointe à une grande âcreté à la gorge. Elle n'est pas siccativ et ne se solidifie pas avec 1/16^e de magnésie. La térébenthine du mélèze forme avec l'alcool un soluté alcoolique transparent, tandis que la solution alcoolique de la térébenthine de sapin est laiteuse et trouble, et laisse déposer une résine grenue insoluble. Ce dernier caractère, d'après M. Guibourt, peut servir, à l'exclusion des autres, pour distinguer ces deux térébenthines.

Sur le tronc des vieux mélèzes croît l'agaric blanc (*polyporus officinalis*). C'est aussi le mélèze qui produit la *manne de Briançon*, qui exsude le matin avant le lever du soleil, sous la forme de petits grains blancs, des feuilles des jeunes individus. C'est une matière sucrée et laxative, comme la manne des frênes, mais en trop petite quantité pour être exploitée. C'est cette manne qui a fourni à M. Berthelot le sucre appelé *mélézitose*.

En Russie, lorsqu'un incendie se déclare dans les forêts de mélèzes, il sort du tronc, pendant la combustion de l'arbre, une matière gommeuse appelée *gomme d'Orenbourg*, qui est complètement soluble dans l'eau, comme la gomme arabique (Pallas, *Flora russica*, 1784).

Le bois du mélèze est rougeâtre, plus serré et plus fort que le

sapin; il résiste pendant des siècles aux intempéries de l'atmosphère. Les ébénistes mettent ce bois en œuvre; et il est recherché par les fabricants d'instruments de musique. C'est sur ce bois que sont conservés la plupart des chefs-d'œuvre de Raphaël et de tant de célèbres peintres. Il est singulier que les anciens aient attribué un caractère d'incombustibilité à un bois si chargé de résine. Vitruve rapporte que « J. César, assiégeant Larisse, ne put jamais arriver à brûler les portes, parce qu'elles étaient faites de mélèze. » Peut-être était-il enduit d'une composition qui le rendait incombustible et dont la connaissance s'est perdue comme bien des secrets attribués aux anciens.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

Nous avons vu plus haut comment on obtient l'essence de térébenthine. Nous allons ici nous occuper de ses propriétés chimiques.

L'essence de térébenthine est regardée comme le type des essences, des composés les plus simples, qui renferment deux éléments et dont la formule générale est $C^{10}H^{16}$.

L'essence de térébenthine est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur forte et d'une saveur brûlante; sa densité = 0,864 à 15°. Bien rectifiée, son pouvoir rotatoire est de 30° vers la gauche. Elle dissout le phosphore, les graisses, les résines, le caoutchouc. M. Bouchardat a fait voir que la dissolution du caoutchouc dans l'essence n'est possible qu'autant que celle-ci a été distillée deux fois à feu nu sur de la brique pilée. Elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool absolu et exige quatre à cinq parties d'alcool à 90°. Cette dissolution alcoolique a été employée dans l'industrie jusqu'aux huiles de pétrole, c'est ce qu'on appelait le gaz liquide. En effet, l'essence de térébenthine brûle avec une flamme fuligineuse, l'alcool au contraire avec une flamme incolore : voici deux liquides à propriétés éclairantes exagérées

pris isolément; mêlés, on a une flamme qui n'est plus fuligineuse, mais très-belle, parce que les défauts de l'un ont été compensés par l'autre. Mais il arrivait quelquefois rupture de la lampe, les vapeurs intérieures venant à s'échauffer et à s'enflammer, de là des accidents.

L'essence de térébenthine, exposée à l'air, s'épaissit et se transforme en une résine solide; c'est en vertu de cette propriété qu'elle est employée dans la fabrication des peintures et des vernis. Mais, avant de se résinifier, elle fait en quelque sorte provision d'oxygène; en effet, mise en contact avec des corps ayant la propriété de former plus immédiatement avec ce gaz une combinaison intime, elle leur cède l'oxygène absorbé et reprend son état primitif, devenant ainsi susceptible d'absorber de nouveau l'oxygène de l'air. Comme exemple, agitée avec de l'indigo, elle le décolore; en d'autres termes, l'essence aura oxydé l'indigo. Un volume d'essence peut absorber plusieurs centaines de fois son volume d'oxygène, qu'elle reporte sur le volume d'indigo. Elle sert d'intermédiaire; elle joue en quelque sorte le rôle du deutoxyde d'azote dans la fabrication de l'acide sulfurique et cet *oxyde d'essence*, si l'on pouvait s'exprimer ainsi, jouit de la propriété de décolorer l'indigo, dont la formule est $C^{16}H^{10}O^2$, et se change en $C^{16}H^{10}O^4$ qui est l'isatine (Kuhlman, Berthelot).

L'essence de térébenthine distille à 160° et n'est pas altérée à cette température en la mettant à l'abri de l'oxygène; mais si, renfermée dans des tubes scellés à la lampe, on élève la température à 250° , elle s'altère de telle façon qu'elle se change en un mélange de deux produits. L'un, $C^{20}H^{16}$, l'*isotérébenthène*, a une densité moindre 0,843; moins volatil, il bout à 178° ; sa densité de vapeurs et son équivalent sont les mêmes; il est plus oxydable; son pouvoir rotatoire est $+10$ ou $+15^\circ$. C'est donc un produit isomérique. Ses propriétés sont intermédiaires entre celles de l'essence de térébenthine et celles de l'essence de citron, dont il a l'odeur agréable. En même temps on a un produit volatil à 360° .

le *métatérébenthène* $C^{40}H^{32}$ au pouvoir rotatoire inconnu ; sa densité et sa condensation sont plus grandes. C'est un corps polymère obtenu sous l'influence de la chaleur (Berthelot).

On connaît quatre hydrates de l'essence de térébenthine. Lorsqu'on fait un mélange d'alcool et d'essence de térébenthine, il y a une réaction singulière déjà observée dans des mélanges pour médecine vétérinaire ; il y a formation de cristaux après un certain temps à la température ordinaire. On sait qu'abandonnée à elle-même l'essence de térébenthine fournit des cristaux, ce qui est déterminé par un peu d'eau ; cela se voit dans les vieux flacons d'essence. Ce sont des hydrates d'essence de térébenthine ; chauffés, ils abandonnent deux équivalents d'eau, d'après M. Viggers ; leur vraie formule est $C^{20}H^{16}, 4HO$. C'est un corps soluble dans tous les dissolvants, propriété curieuse ; et la solution par refroidissement laisse déposer des cristaux au bout d'un certain temps et offre le phénomène de saturation du sulfate de soude (Berthelot).

L'hydrate, à six équivalents d'eau, se dépose lorsqu'on refroidit fortement l'essence. On le prépare avec facilité et abondamment par le procédé de M. Viggers. La formation de l'hydrate de térébenthine a été proposée par M. Berthelot, comme procédé qualitatif pour reconnaître la présence de cette essence dans un mélange où il n'entre pas de carbure isomère, d'huile de houille, par exemple.

Le chlore agit sur l'essence de térébenthine en se substituant à une portion de son hydrogène ; on a aussi un second produit résultant de l'union de la térébenthine chlorée à l'acide chlorhydrique.

On peut faire agir l'acide chlorhydrique de trois manières qui donnent trois produits : 1° si on fait agir directement l'acide en le faisant passer sous forme de courant dans l'essence de térébenthine (il est bon d'entourer le vase d'eau froide pour empêcher l'essence de se colorer), l'essence se prend en masse cristalline. Elle dissout d'abord l'acide chlorhydrique, ce qui s'observe en la

refroidissant à 30°; reportée à la température ordinaire, elle s'échauffe tout à coup par suite de la combinaison; on a une masse composée de cristaux imprégnés de matière liquide. Ces deux substances, liquide et solide, ont une même composition, qui est représentée par $C^{20}H^{16}HCl$, d'où deux chlorhydrates. Le chlorhydrate liquide n'est pas très-pur; le chlorhydrate solide purifié est blanc très-brillant, se sublime et rappelle à un haut degré, par ses propriétés, le camphre (a même servi à le falsifier), c'est pourquoi on l'a appelé *camphre artificiel*, dénomination inexacte, car il diffère, par sa composition, du camphre naturel dont la formule est $C^{20}H^{16}O^2$ (Berthelot).

2° Maintenant, si, au lieu d'opérer ainsi, on mêle avec l'essence une solution d'acide chlorhydrique à 8 ou 10°, elle constitue un bichlorhydrate $C^{20}H^{16}2HCl$, qui ne présente pas comme l'autre le pouvoir rotatoire, et qui correspond à un arrangement moléculaire différent. Dans l'origine, on avait cru que l'essence de térébenthine avait une capacité de saturation moitié plus faible que l'essence de citron; cette capacité est en réalité seulement de condition, car les deux essences forment les deux combinaisons. Par des moyens détournés, ou en brusquant l'opération, on trouve qu'avec l'essence de citron se forme un monochlorhydrate en petite quantité (Berthelot).

3° Si on dissout l'essence de térébenthine dans l'alcool ou l'acide acétique, et qu'on fasse passer un courant de gaz chlorhydrique dans cette solution, on a un composé qui est une combinaison double, le monochlorhydrate et le bichlorhydrate.

Si on met dans un ballon de l'essence de térébenthine et de l'acide sulfurique concentré (environ un quart du poids de l'essence), au contact de l'acide, l'essence réagit; en agitant, le liquide s'échauffe, et l'élévation de température va jusqu'à l'ébullition; on peut enflammer les vapeurs qui s'en échappent. L'acide sulfurique se retrouve dans l'eau lorsqu'on y verse ce mélange; mais au-dessus surnage une couche légère et au fond une seconde

matière noirâtre; l'une est huileuse, l'autre est une dissolution aqueuse d'acide sulfurique; de façon que l'acide semble n'avoir agi que par un contact momentané. Il reste des produits qui ont même composition que l'essence de térébenthine; c'est donc seulement une modification isomérique.

On reconnaît que ces produits distillés ont même formule $C^{20}H^{16}$, même densité de vapeurs, même point d'ébullition, que l'essence de térébenthine; c'est le *térébène*; mais il s'en distingue par le pouvoir rotatoire, qui est nul. Il a une odeur suave, une stabilité beaucoup plus grande, et ne se raréfie pas. Il a perdu aussi des propriétés chimiques, car, mêlé avec l'acide sulfurique, on ne peut obtenir les mêmes produits.

Ce térébène n'est pas le seul produit qui naisse; il y en a un second, qui a pour formule $C^{40}H^{32}$, lequel bout à 320° , et que M. Deville appelle *colophène*, parce qu'il le retire aussi de la colophane: M. Berthelot l'appelle *ditérébène*, pour marquer que sa molécule est deux fois plus forte que celle du térébène. Enfin, M. Berthelot a trouvé dans l'action de l'acide sulfurique sur l'essence des produits tri, quadri condensés, qui ne peuvent être distillés sans se décomposer.

Cette action de l'acide sulfurique n'est pas spéciale; les autres acides, même les acides faibles, en produisent une analogue; moins énergique, c'est vrai, et avec plus de temps et en aidant par la température. Le fluorure de bore peut aussi modifier isomériquement l'essence de térébenthine avec une telle énergie, qu'avec un volume d'essence et deux volumes de fluorure, on a la térébène et des produits plus concentrés (Berthelot.)

L'acide azotique agit de plusieurs manières. L'acide fumant ou monohydraté produit avec l'essence une explosion; il y a même projection. En raison du danger que l'on court, il faut verser l'acide au bout d'un long bâton. Avec l'acide azotique ordinaire, l'action est plus modérée; néanmoins, il est prudent, la matière se tuméfiant, de se servir d'une cornue quinze à vingt

fois plus grande que le volume du tout. Cette action donne naissance à de nombreux produits, parmi lesquels on distingue quatre acides parfaitement caractérisés, et qu'on appelle acides *térébique*, *térébensique*, *téréphtolique*, *téréchrysique*.

PRÉPARATIONS PHARMACEUTIQUES.

1° ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

L'essence de térébenthine est un stimulant énergique très-vanté contre la sciatique et d'autres névralgies (Trousseau, Martinet). On l'a préconisée pour dissoudre les calculs biliaires (Bianchi, Boerhaave, Durande); pour chasser les vers (Kennedy, Mérat). On l'a aussi employée pour combattre le tétanos, la péritonite puerpérale (Fernandez, Douglas), la salivation mercurielle, les fièvres intermittentes. On a prétendu aussi que l'essence de térébenthine ozonisée était beaucoup plus active. Elle a une action antiputride, désinfectante et préservatrice des affections contagieuses et parasitiques. Dans les fabriques d'allumettes, surtout en Angleterre (Letheby), on utilise la propriété que possèdent les vapeurs d'essence de térébenthine, d'empêcher l'oxydation du phosphore, pour préserver les ouvriers de la nécrose et des accidents semblables; dans ce but, ils portent sur la poitrine un vase contenant de l'essence.

Comme elle est d'une ingestion difficile à cause de sa saveur nauséuse, on l'administre sous toutes les formes. Trousseau la faisait prendre dans des capsules vides qui se séparent en deux parties, dans l'une desquelles on introduit de 10 à 40 gouttes d'essence. On recouvre avec la seconde capsule et on fait avaler dans un peu d'eau. On l'emploie également sous forme de sirop.

Voici les formules les plus suivies pour son administration :

Le remède de Durande contre les calculs biliaires est un mélange de 10 grammes d'essence de térébenthine dans 15 grammes

d'éther, que l'on remplace souvent par du chloroforme. La dose est de 2 à 4 grammes par jour dans du bouillon.

La mixture antinévralgique de Récamier, recommandée à la dose de 3 cuillerées par jour, se compose de :

Essence de térébenthine.	12 grammes.
Jaune d'œuf.	n° 2
Sirop de menthe.	60
— de fleur d'oranger.	30
d'éther.	30
Teinture de cannelle.	2

MIEL TÉRÉBENTHINE (Martinet.)

Essence de térébenthine.	10 gram.
Miel rosat.	150

3 cuillerées par jour contre le lumbago, les névralgies et la sciatique surtout.

HUILE ANTHELMINTHIQUE (Soubeiran).

Huile de térébenthine.	1 gram.
Huile de corne de cerf.	1

Mélez. On a employé ce médicament avec succès contre le ténia. La dose est de 1 à 2 cuillerées à café matin et soir, ou de 2 cuillerées à café en lavement.

LINIMENT ANTIPSORIQUE (Reveil et Trousseau).

Huile essentielle de térébenthine.

Huile d'amandes douces. 40 gram.

Axonge.

Essence de citron. 4 gram.

Détayez dans un mortier et peu à peu l'axonge avec l'huile d'amandes ; ajoutez ensuite, par petites portions, les essences et agitez constamment.

Dans le traitement de la gale, faire prendre au malade un bain alcalin. Au sortir du bain, frotter tout le corps et notamment les

parties où les acarus se trouvent en plus grand nombre, pendant dix ou quinze minutes. Le malade remet ses vêtements sans s'essuyer. — Cette onction suffit pour détruire les acarus, et la gale se trouve ainsi guérie en quelques instants; les boutons persistent encore pendant quelque temps, mais, ils n'ont rien de contagieux.

GOUDRON.

Le goudron, les vapeurs de goudron, l'eau de goudron, ont été de tout temps préconisés contre les maladies de poitrine, et des muqueuses. Il a été vanté en France par un grand nombre de médecins, parmi lesquels nous citerons MM. Cayol, Durand-Fardel, Salles-Girons et Valleix. D'après M. Durand-Fardel, les préparations de goudron modifient avantageusement les sécrétions des muqueuses; tantôt elles les augmentent, tantôt elles les diminuent. D'après MM. Lebert et Pétrequin, le goudron doit être employé dans la phthisie. Les maladies cutanées et principalement celles qui présentent la forme squameuse, sont traitées avec le plus grand succès par les préparations de goudron.

On l'emploie sous une infinité de formes. En Amérique, on en prépare un vin et une bière; en France on emploie surtout l'eau et le sirop à l'intérieur, les pomades et les glycérolés à l'extérieur. Voici quelques formules :

EAU DE GOUDRON (Codex).

Goudron purifié. 100 gr.

Eau distillée. 3,000

Laissez en contact vingt-quatre heures dans une cruche de grès, en agitant souvent avec une spatule de bois; rejetez cette première eau et ajoutez-en une nouvelle quantité. Laissez en contact de nouveau huit à dix jours, en ayant soin d'agiter souvent; décantez et filtrez.

L'eau de goudron a été l'objet d'un récent travail de M. Lefort, dans lequel sont définis les divers principes contenus dans l'eau

de goudron ; son procédé de préparation est plus rapide et donne un produit d'une composition assez constante. — M. Salles-Girons a prescrit, contre les affections respiratoires chroniques, l'aspiration de l'eau de goudron, réduite en petites particules au moyen de son appareil pulvérisateur ; cette eau ayant la propriété de désoxygéner sensiblement l'air respiré, et suivant lui les lésions bronchiques ou pulmonaires n'ayant pas d'ennemi plus immédiat que l'oxygène de l'air (*Thérapeutique respiratoire*). Le même thérapeute a imaginé pour fumigation permanente, un petit appareil contenant du goudron, que le malade place au devant de lui et qu'il porte constamment, de sorte qu'avant de pénétrer dans les poumons, l'air inspiré est obligé de lécher la surface sur laquelle est étendu le goudron.

Le sirop de goudron est fait par simple solution de 2 p. de sucre dans une partie d'eau de goudron.

POMMADE (Codex).

Goudron purifié.	10 grammes.
Axonge	30 —

GLYCÉROLÉ GOUDRONNÉ (Bouchut).

Glycérolé d'amidon.	20 grammes.
Goudron.	2 à 8 —

Contre les affections squameuses de la peau ; ces pommades diminuent les démangeaisons et amènent promptement la guérison.

FUMIGATION DE GOUDRON (Soubeiran.)

Goudron. Q. v.

Eau bouillante Q. s.

On tient le mélange en ébullition dans la chambre du malade.

Le goudron, qui a tant d'intérêt par ses qualités antipseptiques et curatives, est la source d'une multitude de substances, parmi lesquelles il en est qui doivent attirer notre attention à cause de

leurs usages médicaux, telles sont : la pyrélaine de goudron, la paraffine, la créosote.

Pyrélaine. — Si l'on distille à un feu doux du goudron dans une cornue de grés, on obtient une huile pyrogénée, la pyrélaine de goudron, qui a été employée avec succès contre les dartres par le D^r Eméry.

En soumettant cette huile à une distillation fractionnée, M. Péraire a obtenu trois liquides : la *résinéone* ou *tar oil* des anglais (de 78° à 148°), liquide incolore, jouissant des mêmes propriétés que le goudron lui-même ; la *résinone* (70°) et la *résinéine* (250°). La résinéone a été conseillée dans les catarrhes chroniques des bronches et de la vessie, sous forme de saccharure, de looch ; également contre les dartres. Elle a du moins sur le goudron l'avantage de ne pas salir le linge.

Paraffine. — Reichenbach a retiré du goudron de bois la paraffine (*parum affinis*) qui tire son nom de son indifférence pour les autres corps ; en la retirant des produits des schistes et des pétroles américains, Laurent a montré à l'industrie une de ses sources les plus abondantes. C'est un magnifique produit en belles lames nacrées, fusible à 43°. C'est un corps gras doux, émollient ; en masse elle a l'aspect du blanc de baleine. Elle est susceptible de bien des applications. Sa propriété d'empêcher les onguents et les pommades pharmaceutiques de rancir la fera probablement employer un jour. Elle est très-utile pour empêcher l'adhérence quelquefois invincible des bouchons à l'émeri des flacons à lessive caustique ; elle remplace avantageusement les bains d'huile dans les laboratoires et peut se chauffer plusieurs fois jusqu'à 300° sans se décomposer, et au delà elle se volatilise sans décomposition.

Créosote. — Le goudron de bois contient 25 p. 100 de son poids de créosote, qui en a été isolée par Reichenbach en 1830. C'est un liquide incolore, transparent, fortement réfringent ; son odeur est très-tenace et très-désagréable ; sa saveur brûlante et caustique. Elle se mêle en toutes proportions avec l'alcool, l'éther et les

huiles volatiles. Elle dissout l'iode, la plupart des résines et les graisses. Elle est neutre.

Elle coagule l'albumine, ce qui la rend propre à arrêter certaines hémorrhagies capillaires. Un caractère fort important de la créosote est de faciliter singulièrement la conservation des substances animales (dela son nom *κρεας*, chair; *σωζω*, je conserve). Elle arrête immédiatement une foule d'actions organiques; c'est ainsi qu'elle s'oppose à la fermentation alcoolique; elle nuit à la transformation de l'amidon en sucre sous l'influence de la diastase (Bouchardat).

Celle du commerce n'est souvent que du phénol impur; pour l'usage médical plusieurs rectifications sont nécessaires. Convenablement diluée, c'est un puissant astringent; concentrée, elle est caustique. La créosote est employée en médecine contre la carie des dents; on s'en sert également pour arrêter les hémorrhagies; mais c'est surtout contre les ulcères carcinomateux qu'elle a été employée avec le plus de succès; on a essayé aussi de l'administrer en fumigations, mêlée à de la vapeur aqueuse, contre les suppurations de la trachée-artère et des bronches.

CRÉOSOTE POUR LE MAL DES DENTS.

Pr. Créosote pure. 5 grammes.

Teinture de pyrèthre. . 10 »

Mêlez. On trempe une peu de coton dans ce mélange et on introduit dans la cavité dentaire.

POMMADE DESSICCATIVE (Reveil).

Pr. Créosote. 2 à 8 grammes.

Cérat. 30 »

Pour panser les ulcères indolents.

EAU DE CRÉOSOTE (Soubeiran).

Pr. Créosote. 1 gramme.

Eau. 80 »

Mélez en battant souvent et fortement les deux liquides dans un flacon. Filtrez. — Cette solution peut servir à conserver la chair des animaux. On l'emploie surtout à l'extérieur pour le pansement des ulcères rebelles. L'eau de Binelli paraît être de la même nature que cette solution ; mais elle est moins chargée. Elle a la réputation d'arrêter puissamment les hémorrhagies.

SÈVE DE PIN MARITIME.

Dans ces dernières années cette substance est entrée dans le domaine de la thérapeutique. Elle a été vantée dans le traitement des bronchites chroniques et bronchorrées, d'abord par M. Lecoq, inspecteur des forêts, et plus tard, par un certain nombre de médecins parmi lesquels nous citerons, MM. Sales Girons, Desmartis, Durand, Kérédan. Elle est obtenue par le procédé Boucherie en faisant jaillir par la pression la sève des arbres avant d'injecter dans les vaisseaux ligneux une solution appropriée. La sève de pin est un liquide lactescent, plus lourd que l'eau, d'une saveur balsamique et térébenthinée ; elle facilite la digestion et augmente l'appétit à faible dose, c'est un modificateur avantageux des affections chroniques de la poitrine. On l'administre soit à l'état naturel, soit sous forme de sirop. On l'emploie aussi pour lotionner les blessures, cette eau résineuse en facilitant la cicatrisation.

Vu, Bon à imprimer,

Le Directeur de l'Ecole de pharmacie,

BUSSY.

Vu et permis d'imprimer,

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.